



⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑬ DE 101 28 203 A 1

⑮ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 07 C 29/132**  
C 07 C 31/26  
B 01 J 23/46

⑯ Aktenzeichen: 101 28 203.6  
⑰ Anmeldetag: 11. 6. 2001  
⑱ Offenlegungstag: 12. 12. 2002

DE 101 28 203 A 1

⑲ Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE  
⑳ Vertreter:  
Reitstötter, Kinzebach & Partner, 81679 München

㉑ Erfinder:  
Vanoppen, Dominic, Dr., 67105 Schifferstadt, DE;  
Maas-Brunner, Melanie, Dr., 68165 Mannheim, DE;  
Kammel, Ulrich, Dr., 67346 Speyer, DE; Arndt,  
Jan-Dirk, Dr., 68167 Mannheim, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

㉒ Verfahren zur Herstellung von Sorbit  
㉓ Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Sorbit durch katalytische Hydrierung von einem Monosaccharid, das bei der Hydrierung Sorbit bildet, in flüssiger Phase, das dadurch gekennzeichnet ist, dass der Katalysator erhältlich ist durch:  
i) ein oder mehrfaches Behandeln eines Trägermaterials auf Basis von amorphem Siliziumdioxid mit einer halogenfreien wässrigen Lösung einer niedermolekularen Rutheniumverbindung und anschließendes Trocknen des behandelten Trägermaterials bei einer Temperatur unterhalb 200°C,  
ii) Reduktion des in i) erhaltenen Feststoffs mit Wasserstoff bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 350°C, wobei man Schritt ii) unmittelbar im Anschluss an Schritt i) durchführt.

DE 101 28 203 A 1

## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Sorbit durch katalytische Hydrierung geeigneter Mono- und Disaccharide.

5 [0002] Die großtechnische Herstellung von Sorbit erfolgt durch katalytische Hydrierung von Glukose, Fruktose, Saccharose oder Invertzucker (siehe H. Schiweck et al. "Sugar Alcohols" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed. on CD-ROM). Zu diesem Zweck wurden als Katalysatoren bislang in erster Linie Nickel-Katalysatoren, wie z. B. Nickel-Trägerkatalysatoren oder Raney-Nickel eingesetzt. Verschiedentlich wurde auch über den Einsatz von Ruthenium-haltigen Katalysatoren für diesen Zweck berichtet. In der Regel handelt es sich bei Ruthenium-Katalysatoren um sogenannte Trägerkatalysatoren, die Ruthenium auf einem oxidischen oder organischen Träger wie Kohle enthalten.

10 [0003] So beschreiben die US 4,380,680, US 4,487,980, US 4,413,152 und die US 4,471,144 die Herstellung von Sorbit durch katalytische Hydrierung von Glucose, in denen Katalysatoren eingesetzt werden, die Ruthenium auf einem unter hydrothermalen Bedingungen stabilen Trägermaterial enthalten. Als hydrothermale Trägermaterialien werden alpha-Aluminiumoxid (US 4,380,680), Titan(IV)oxid (US 4,487,980), mit Titan(IV)halogenid behandeltes Aluminiumoxid (US 4,413,152) und theta-Aluminiumoxid (US 4,471,144) vorgeschlagen.

15 [0004] Aus der US 4,503,274 sind Katalysatoren für die Hydrierung von Glucose zu Sorbit bekannt, die durch Imprägnieren eines unter hydrothermalen Bedingungen stabilen Trägers mit einer wässrigen Rutheniumhalogenid-Lösung und anschließendes Hydrieren des Feststoffs bei Temperaturen im Bereich von 100 bis 300°C hergestellt werden.

20 [0005] Die US 3,963,788 beschreibt die Hydrierung von Mais-Stärke-Hydrolysaten zu Sorbit an Ruthenium-Katalysatoren, in denen das Ruthenium mit einem speziellen Zeolithen auf Basis eines Alumosilikats geträgert wurde. Die US 3,963,789 schlägt als Träger für Ruthenium-Katalysatoren kristalline Alumosilikat-Tone, insbesondere Montmorillonit vor.

25 [0006] Die FR-A 2526782 beschreibt die Verwendung eines durch Umsetzung von Natriumchlorid und Ruthenium via  $\text{Na}_2\text{RuCl}_6$  hergestellten Rutheniumchlorids zur Herstellung von auf Siliziumdioxid geträgerten Ruthenium-Katalysatoren für die Hydrierung von Mono- und Oligosacchariden, z. B. für die Herstellung von Sorbit.

30 [0007] Die aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren für die Herstellung von Sorbit durch Hydrierung an Ruthenium-Katalysatoren liefern aufgrund der nur mäßigen Aktivität der Katalysatoren Sorbit nur mit mäßigen Raum-Zeit-Ausbeuten, bezogen auf den eingesetzten Katalysator. Angesichts der hohen Kosten für Ruthenium lässt daher die Wirtschaftlichkeit dieser Verfahren zu wünschen übrig. Zudem sind die Selektivitäten der Katalysatoren nicht ausreichend, so dass zusätzlicher Aufwand beim Isolieren der Wertprodukte erforderlich ist. Insbesondere wird häufig eine Epimerisierung der Hydroxygruppen beobachtet.

35 [0008] Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Sorbit durch katalytische Hydrierung der entsprechenden Mono- oder Oligosaccharide, die beim Hydrieren Sorbit bilden, bereitzustellen, das Sorbit mit besseren Raum-Zeit-Ausbeuten liefert und bei dem weniger Nebenprodukte anfallen als bei den Verfahren des Standes der Technik.

40 [0009] Diese Aufgabe wurde überraschenderweise gelöst durch Verwendung von Ruthenium-Katalysatoren, die erhältlich sind durch:

- i) ein oder mehrfaches Behandeln eines Trägermaterials auf Basis von amorphem Siliziumdioxid mit einer halogenfreien wässrigen Lösung einer niedermolekularen Rutheniumverbindung und anschließendes Trocknen des behandelten Trägermaterials bei einer Temperatur unterhalb 200°C,
- ii) Reduktion des in i) erhaltenen Feststoffs mit Wasserstoff bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 350°C,

wobei man und Schritt ii) unmittelbar im Anschluss an Schritt i) durchführt.

45 [0010] Demnach betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Sorbit durch katalytische Hydrierung von einem Monosaccharid, das bei der Hydrierung Sorbit bildet, in flüssiger Phase, das dadurch gekennzeichnet ist, dass der Katalysator unter den vorstehend definierten Rutheniumkatalysatoren ausgewählt ist. Diese Katalysatoren sind neu und Gegenstand einer eigenen Patentanmeldung.

50 [0011] Geeignete Ausgangsmaterialien für die Herstellung von Sorbit auf dem Wege der katalytischen Hydrierung sind Glucose, Fructose und Guloose, sowie Glucose enthaltende Produkte wie Invertzucker, der durch Hydrolyse von Saccharose erhalten wird. Bevorzugtes Ausgangsmaterial ist D-Glucose sowie Glucose-reiche Syrupen wie Maisstärke-, Weizenstärke- und Kartoffelstärke-Hydrolysate. Die Herstellung von D-Sorbit durch Hydrierung der D-Form der vorgenannten Monosaccharide ist von besonderem Interesse.

55 [0012] Es wird vermutet, dass die hohe Aktivität der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Katalysatoren auf die besondere Verteilung des Rutheniums auf der Oberfläche des Trägermaterials und auf die weitgehende Abwesenheit von Halogen im Trägermaterial zurückgeführt werden kann. Herstellungsbedingt liegt das Ruthenium in den erfindungsgemäßen Katalysatoren als metallisches Ruthenium vor. Elektronenmikroskopische Untersuchungen (TEM) der Katalysatoren haben gezeigt, dass das Ruthenium auf dem Trägermaterial in atomar-disperser Form und/oder in Form von Ruthenium-Partikeln vorliegt, die nahezu ausschließlich, d. h. zu mehr als 90%, vorzugsweise zu mehr als 95%, bezogen auf die Anzahl der sichtbaren Partikel, als isolierte Partikel mit Durchmessern unterhalb 10 nm, insbesondere unterhalb 7 nm vorliegen. Mit anderen Worten, der Katalysator enthält im Wesentlichen keine, d. h. zu weniger als 10%, insbesondere weniger als 5% Ruthenium-Partikel und/oder Agglomerate von Rutheniumpartikeln mit Durchmessern oberhalb 10 nm. Durch die Verwendung halogenfreier Rutheniumpräkursoren und Lösungsmittel bei der Herstellung liegt der Chlorgehalt der erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren zudem unterhalb 0,05 Gew.-% (< 500 ppm), bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators.

60 [0013] Ein wesentlicher Bestandteil der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Katalysatoren ist das Trägermaterial auf Basis von amorphem Siliziumdioxid. Unter dem Begriff "amorph" versteht man in diesem Zusammenhang, dass der Anteil kristalliner Siliziumdioxid-Phasen weniger als 10% des Trägermaterials ausmacht. Die zur Herstellung

der Katalysatoren verwendeten Trägermaterialien können allerdings Überstrukturen aufweisen, die durch regelmässige Anordnung von Poren im Trägermaterial gebildet werden.

[0014] Als Trägermaterialien kommen grundsätzlich alle amorphen Siliziumdioxid-Typen in Betracht, die wenigstens zu 90 Gew.-% aus Siliziumdioxid bestehen, wobei die verbleibenden 10 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 5 Gew.-% des Trägermaterials auch ein anderes oxidisches Material sein können, z. B. MgO, CaO, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder Alkalimetallocid. Es versteht sich von selbst, dass das eingesetzte Trägermaterial ebenfalls halogenfrei ist, d. h. der Halogengehalt beträgt weniger als 500 ppm. Vorzugsweise enthält das Trägermaterial nicht mehr als 1 Gew.-% und insbesondere nicht mehr als 0,5 Gew.-% und insbesondere keine nachweisbaren Mengen (< 500 ppm) an Aluminiumoxid, gerechnet als Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In einer bevorzugten Ausführungsform verwendet man Trägermaterialien, die weniger als 500 ppm Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthalten. Der Anteil an Alkalimetallocid resultiert in der Regel aus der Herstellung des Trägermaterials und kann bis zu 2 Gew.-% betragen. Häufig beträgt er weniger als 1 Gew.-%. Geeignet sind auch Alkalimetallocid-freie Träger (< 0,1 Gew.-%). Der Anteil an MgO, CaO, TiO<sub>2</sub> bzw. an ZrO<sub>2</sub> kann bis zu 10 Gew.-% des Trägermaterials ausmachen und beträgt vorzugsweise nicht mehr als 5 Gew.-%. Geeignet sind aber auch Trägermaterialien, die keine nachweisbaren Mengen dieser Metalloxide enthalten (< 0,1 Gew.-%).

[0015] Bevorzugt sind Trägermaterialien, die eine spezifische Oberfläche im Bereich von 50 bis 700 m<sup>2</sup>/g, insbesondere im Bereich von 80 bis 600 m<sup>2</sup>/g und speziell im Bereich von 100 bis 600 m<sup>2</sup>/g aufweisen (BET-Oberfläche nach DIN 66131). Unter den pulvelförmigen Trägermaterialien sind insbesondere solche bevorzugt, deren spezifische (BET) Oberfläche im Bereich von 200 bis 600 m<sup>2</sup>/g liegt. Bei Trägermaterial in Form von Formkörpern liegt die spezifische Oberfläche insbesondere im Bereich von 100 bis 300 m<sup>2</sup>/g.

[0016] Geeignete amorphe Trägermaterialien auf Basis von Siliziumdioxid sind dem Fachmann geläufig und kommerziell erhältlich (siehe z. B. O.W. Flörke, "Silica" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 5th ed. on CD-ROM). Sie können sowohl natürlichen Ursprungs als auch künstlich hergestellt worden sein. Beispiele für geeignete amorphe Trägermaterialien auf Basis von Siliziumdioxid sind Kieselgur, Kieselgele, pyrogene Kieselsäure und Fällungs-kieselsäure. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfahrung enthalten die Katalysatoren Kieselgele als Trägermaterialien.

[0017] Je nach Ausgestaltung des erfundungsgemäßen Verfahrens kann das Trägermaterial unterschiedliche Gestalt aufweisen. Sofern das Verfahren als Suspensionsverfahren ausgestaltet ist, wird man zur Herstellung der erfundungsgemäßen Katalysatoren üblicherweise das Trägermaterial in Form eines feinteiligen Pulvers einsetzen. Die Teilchengröße der Pulverteilchen liegt vorzugsweise im Bereich von 1 bis 200 µm und insbesondere im Bereich von 10 bis 100 µm. Bei Einsatz des Katalysators in Katalysatorfestbetten verwendet man üblicherweise Formkörper aus dem Trägermaterial, die z. B. durch Extrudieren, Strangpressen oder Tablettieren erhältlich sind und die z. B. die Form von Kugeln, Tabletten, Zylindern, Strängen, Ringen bzw. Hohzylinndern, Sternen und dergleichen aufweisen können. Die Abmessungen dieser Formkörper bewegen sich üblicherweise im Bereich von 1 mm bis 25 mm. Häufig werden Katalysatorstränge mit Strangdurchmessern von 2 bis 5 mm und Stranglängen von 2 bis 25 mm eingesetzt.

[0018] Der Gehalt an Ruthenium in den Katalysatoren kann über einen breiten Bereich variiert werden. In der Regel wird er wenigstens 0,1 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 0,2 Gew.-% betragen und häufig einen Wert von 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Trägermaterials, nicht überschreiten. Vorzugsweise liegt der Gehalt an Ruthenium im Bereich von 0,2 bis 7 Gew.-% und insbesondere im Bereich von 0,4 bis 5 Gew.-%.

[0019] Die Herstellung der im erfundungsgemäßen Verfahren eingesetzten Ruthenium-Katalysatoren erfolgt in der Regel dadurch, dass man zunächst das Trägermaterial mit einer halogenfreien wässrigen Lösung einer niedermolekularen Rutheniumverbindung, im Folgenden als (Ruthenium)prekursor bezeichnet, in einer Weise behandelt, dass die gewünschte Menge an Ruthenium vom Trägermaterial aufgenommen wird. Dieser Schritt wird im Folgenden auch als Tränken bezeichnet. Anschliessend wird der so behandelte Träger bei den oben angegebenen Temperaturen getrocknet. Gegebenenfalls wird dann der so gehaltene Feststoff erneut mit der wässrigen Lösung des Rutheniumprekursors behandelt und erneut getrocknet. Dieser Vorgang wird so oft wiederholt, bis die vom Trägermaterial aufgenommene Menge an Rutheniumverbindung dem gewünschten Rutheniumgehalt im Katalysator entspricht.

[0020] Das Behandeln bzw. Tränken des Trägermaterials kann in unterschiedlicher Weise erfolgen und richtet sich in bekannter Weise nach der Gestalt des Trägermaterials. Beispielsweise kann man das Trägermaterial mit der Prekursor-Lösung besprühen oder spülen oder das Trägermaterial in der Prekursor-Lösung suspendieren. Beispielsweise kann man das Trägermaterial in der wässrigen Lösung des Rutheniumprekursors suspendieren und nach einer gewissen Zeit vom wässrigen Überstand abfiltrieren. Über die aufgenommene Flüssigkeitsmenge und die Ruthenium-Konzentration der Lösung kann dann der Rutheniumgehalt des Katalysators in einfacher Weise gesteuert werden. Das Tränken des Trägermaterials kann beispielsweise auch dadurch erfolgen, dass man den Träger mit einer definierten Menge der wässrigen Lösung des Rutheniumprekursors behandelt, die der maximalen Flüssigkeitsmenge entspricht, die das Trägermaterial aufnehmen kann. Zu diesem Zweck kann man beispielsweise das Trägermaterial mit der Flüssigkeitsmenge besprühen. Geeignete Apparaturen hierfür sind die zum Vermengen von Flüssigkeiten mit Feststoffen üblicherweise verwendeten Apparate (siehe Vauck/Müller, Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik, 10. Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1994, S. 405 ff.) beispielsweise Taumeltrockner, Tränktrommeln, Trommelmischer, Schaufelmischer und dergleichen. Monolithische Träger werden üblicherweise mit den wässrigen Lösungen des Rutheniumprekursors gespült.

[0021] Die zum Tränken eingesetzten wässrigen Lösungen sind erfundungsgemäß halogenfrei, d. h. sie enthalten kein oder weniger als 100 ppm Halogen. Als Rutheniumprekursoren werden daher nur solche Rutheniumverbindungen eingesetzt, die kein chemisch gebundenes Halogen enthalten und die in dem wässrigen Lösungsmittel hinreichend löslich sind. Hierzu zählen z. B. Ruthenium(III)nitrosylnitrat (Ru(NO)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), Ruthenium(III)acetat sowie die Alkalimetallruthenate(IV) wie Natrium- und Kaliumruthenat(IV).

[0022] Der Begriff "wässrig" bezeichnet hier Wasser sowie Mischungen von Wasser mit bis zu 50 Vol.-%, vorzugsweise nicht mehr als 30 Vol.-% und insbesondere nicht mehr als 10 Vol.-% eines oder mehrerer mit Wasser mischbarer organischer Lösungsmittel, z. B. Mischungen von Wasser mit C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanolen wie Methanol, Ethanol, n- oder Isopro-

panol. Häufig setzt man Wasser als alleiniges Lösungsmittel ein. Das wässrige Lösungsmittel wird häufig zusätzlich wenigstens eine halogenfreie Säure, z. B. Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Essigsäure, vorzugsweise eine halogenfreie Mineralsäure, zur Stabilisierung des Rutheniumprekursors in der Lösung enthalten. In vielen Fällen setzt man daher eine mit Wasser verdünnte, halogenfreie Mineralsäure, z. B. verdünnte bis halbkonzentrierte Salpetersäure als Lösungsmittel für den Rutheniumprekursor ein. Die Konzentration des Rutheniumprekursors in den wässrigen Lösungen richtet sich naturgemäß nach der aufzubringenden Menge an Rutheniumprekursor und der Aufnahmekapazität des Trägermaterials für die wässrige Lösung und liegt in der Regel im Bereich von 0,1 bis 20 Gew.-%.

[0023] Das Trocknen kann nach den üblichen Verfahren der Feststofftrocknung unter Einhaltung der obengenannten Temperaturen erfolgen. Die Einhaltung der erfindungsgemäßen Obergrenze der Trocknungstemperaturen ist für die Qualität, d. h. die Aktivität des Katalysators wichtig. Ein Überschreiten der oben angegebenen Trocknungstemperaturen führt zu einem deutlichen Verlust an Aktivität. Ein Kalzinieren des Trägers bei höheren Temperaturen, z. B. oberhalb 300°C oder gar 400°C, wie es im Stand der Technik vorgeschlagen wird, ist nicht nur überflüssig sondern wirkt sich auch nachteilig auf die Aktivität des Katalysators aus.

[0024] Die Trocknung des in mit dem Rutheniumprekursors getränkten Feststoff erfolgt üblicherweise unter Normaldruck wobei zur Förderung der Trocknung auch ein verminderter Druck angewendet werden kann.

[0025] Häufig wird man zur Förderung der Trocknung einen Gasstrom über bzw. durch das zu trocknende Gut leiten, z. B. Luft oder Stickstoff.

[0026] Die Trocknungsdauer hängt naturgemäß von dem gewünschten Grad der Trocknung und der Trocknungstemperatur ab und liegt in der Regel im Bereich von 2 h bis 30 h, vorzugsweise im Bereich von 4 h bis 15 h.

[0027] Vorzugsweise führt man die Trocknung des behandelten Trägermaterials soweit, dass der Gehalt an Wasser bzw. an flüchtigen Lösungsmittelbestandteilen vor der Reduktion ii) weniger als 5 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 2 Gew.-% und besonders bevorzugt nicht mehr als 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Feststoffs ausmacht. Die angegebenen Gewichtsanteile beziehen sich auf den Gewichtsverlust des Feststoffs, bestimmt bei einer Temperatur von 300°C, einem Druck von 1 bar und einer Dauer von 10 min. Auf diese Weise kann die Aktivität der erfindungsgemäßen Katalysatoren weiter gesteigert werden.

[0028] Vorzugsweise erfolgt das Trocknen unter Bewegen des mit der Prekursor-Lösung behandelten Feststoffs, beispielsweise durch Trocknen des Feststoffs in einem Drehrohrofen oder einem Drehkugelofen. Auf diese Weise kann die Aktivität der erfindungsgemäßen Katalysatoren weiter gesteigert werden.

[0029] Die Überführung des nach dem Trocknen erhaltenen Feststoffs in seine katalytisch aktive Form erfolgt erfindungsgemäß durch Hydrieren des Feststoffs bei den oben angegebenen Temperaturen in an sich bekannter Weise.

[0030] Zu diesem Zweck bringt man das Trägermaterial bei den oben angegebenen Temperaturen mit Wasserstoff oder einer Mischung aus Wasserstoff und einem Inertgas in Kontakt. Der Wasserstoffpartialdruck ist für das Ergebnis der Reduktion von untergeordneter Bedeutung und kann im Bereich von 0,2 bar bis 1,5 bar variiert werden. Häufig erfolgt die Hydrierung des Katalysatormaterials bei Wasserstoffnormaldruck im Wasserstoffstrom. Vorzugsweise erfolgt das Hydrieren unter Bewegen des in i) erhaltenen Feststoffs, beispielsweise durch Hydrieren des Feststoffs in einem Drehrohrofen oder einem Drehkugelofen. Auf diese Weise kann die Aktivität der erfindungsgemäßen Katalysatoren weiter gesteigert werden.

[0031] Im Anschluss an die Hydrierung kann der Katalysator zur Verbesserung der Handhabbarkeit in bekannter Weise passiviert werden, z. B. indem man den Katalysator kurzfristig mit einem Sauerstoffhaltigen Gas, z. B. Luft, vorzugsweise jedoch mit einer 1 bis 10 Vol.-% Sauerstoff enthaltenden Inertgasmischung behandelt.

[0032] Im erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt die Hydrierung des Monosaccharids vorzugsweise durch Hydrieren einer Lösung vorzugsweise einer wässrigen Lösung des jeweiligen Monosaccharids, bzw. im Falle des Invertzuckers als Ausgangsmaterial, der Monosaccharid-Mischung. Der Begriff "wässrig" ist hierbei in der oben definierten Weise zu verstehen. Zweckmäßigerweise wird Wasser als alleiniges Lösungsmittel verwendet, das gegebenenfalls geringe Mengen einer vorzugsweise halogenfreien Säure: zur Einstellung des pH-Wertes enthält. Insbesondere setzt man das Monosaccharid als wässrige Lösung ein, die einen pH-Wert im Bereich von 4 bis 10, und speziell im Bereich von 5 bis 7 aufweist.

[0033] Die Konzentration an Monosaccharid in der flüssigen Phase kann grundsätzlich frei gewählt werden und liegt häufig im Bereich von 10 bis 80 Gew.-% und vorzugsweise im Bereich von 15 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung.

[0034] Die eigentliche Hydrierung erfolgt üblicherweise in Analogie zu den bekannten Hydrierverfahren für die Herstellung von Zuckerkoholen, wie sie im eingangs genannten Stand der Technik beschrieben werden. Hierzu wird die flüssige, das Monosaccharid enthaltende Phase mit dem Katalysator in Gegenwart von Wasserstoff in Kontakt gebracht. Der Katalysator kann dabei sowohl in der flüssigen Phase suspendiert werden (Suspensionsfahrweise) oder man führt die flüssige Phase über ein Katalysator-Fließbett (Fließbett-Fahrweise) oder ein Katalysator-Festbett (Festbettfahrweise). Die Hydrierung kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich ausgestaltet werden. Vorzugsweise führt man das erfindungsgemäße Verfahren in Rieselreaktoren nach der Festbettfahrweise durch. Der Wasserstoff kann dabei sowohl im Gleichstrom mit der Lösung des zu hydrierenden Edukts als auch im Gegenstrom über den Katalysator geleitet werden.

[0035] Geeignete Apparaturen zur Durchführung einer Hydrierung nach der Suspensionsfahrweise als auch zur Hydrierung am Katalysatorfestbett sind aus dem Stand der Technik bekannt, z. B. aus Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, Band 13, S. 135 ff, sowie aus P.N. Rylander, "Hydrogenation and Dehydrogenation" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed. on CD-ROM bekannt.

[0036] In der Regel führt man die Hydrierung bei erhöhtem Wasserstoff-Druck, z. B. bei einem Wasserstoffpartialdruck von wenigstens 10 bar, vorzugsweise wenigstens 20 bar und insbesondere wenigstens 40 bar durch. In der Regel wird der Wasserstoffpartialdruck einen Wert von 500 bar, insbesondere 350 bar nicht überschreiten. Besonders bevorzugt liegt der Wasserstoffpartialdruck im Bereich von 40 bis 200 bar. Die Reaktionstemperaturen betragen in der Regel wenigstens 40°C und werden häufig einen Wert von 250°C nicht überschreiten. Insbesondere führt man das Hydrierverfahren bei Temperaturen im Bereich von 80 bis 150°C durch.

[0037] Aufgrund der hohen Katalysatoraktivität benötigt man vergleichsweise geringe Mengen an Katalysator bezogen auf das eingesetzte Edukt. So wird man bei der diskontinuierlichen Suspensionsfahrweise in der Regel weniger als 1 mol-%, z. B.  $10^{-3}$  mol-% bis 0,5 mol-% Ruthenium, bezogen auf 1 mol Zucker einsetzen. Bei kontinuierlicher Ausgestaltung des Hydrierverfahrens wird man üblicherweise das zu hydrierende Edukt in einer Menge von 0,05 bis 2 kg/(1(Katalysator) · h), insbesondere in einer Menge von 0,07 bis 0,7 kg/(1(Katalysator) · h) über den Katalysator führen.

[0038] Im erfundungsgemäßen Verfahren fällt eine Lösung des Sorbits in dem jeweils eingesetzten wässrigen Lösungsmittel an, aus dem es nach bekannten Verfahren gewonnen werden kann (siehe H. Schiweck et al. "Sugar Alcohols" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed. on CD-ROM). Bei den bevorzugt erhaltenen wässrigen Reaktionsmischungen kann man das Sorbit beispielsweise durch Eindampfen mit nachfolgender Kristallisation (DE-A 23 50 690, EP-A 32288, EP-A 330352) oder Sprührocknen (DK 133603, DD 277176) gewinnen. Falls erforderlich wird zuvor der Katalysator nach üblichen Verfahren abgetrennt und die Reaktionslösung einer Entfärbung mit geeigneten Filterhilfsmitteln und/oder einer Behandlung mit Ionentauschern zur Entfernung von Metallionen, Gluconaten oder anderen organischen Säuren unterworfen.

[0039] Bei Verwendung von Invertzucker oder Fruktose wird neben Sorbit naturgemäß auch noch Mannit gebildet. Aus den dabei erhaltenen Reaktionsmischungen kann Sorbit durch selektive Kristallisation gewonnen werden.

[0040] Das erfundungsgemäße Verfahren zeichnet sich zum einen durch die erreichten hohen Raum-Zeit-Ausbeuten und bei Verwendung von Glucose als Ausgangsmaterial auch durch eine hohe Produktselektivität aus. Zudem zeichnen sich die erfundungsgemäss verwendeten Rutheniumkatalysatoren durch besonders hohe Standzeiten aus, wodurch das Verfahren wirtschaftlich besonders attraktiv wird.

[0041] Selbstverständlich können die in diesem Verfahren eingesetzten Katalysatoren bei nachlassender Aktivität nach den für Edelmetallkatalysatoren wie Rutheniumkatalysatoren üblichen, dem Fachmann bekannten Methoden regeneriert werden. Hier sind z. B. die Behandlung des Katalysators mit Sauerstoff wie in der BE 882279 beschrieben, die Behandlung mit verdünnten, halogenfreien Mineralsäuren, wie in der US 4,072,628 beschrieben, oder die Behandlung mit Wasserstoffperoxid, z. B. in Form wässriger Lösungen mit einem Gehalt von 0,1 bis 35 Gew.-%, oder die Behandlung mit anderen oxidierenden Substanzen, vorzugsweise in Form halogenfreier Lösungen zu nennen. Üblicherweise wird man den Katalysator nach der Reaktivierung und vor dem erneuten Einsatz mit einem Lösungsmittel, z. B. Wasser, spült.

[0042] Die folgenden Beispiele dienen der näheren Erläuterung der Erfindung:

## I Herstellung der Katalysatoren

### 1. Vorschrift A

Pulverförmiger, halogenfreier Katalysator, nicht kalziniert

[0043] Eine definierte Menge des jeweiligen Trägermaterials wurde mit der maximalen Menge einer Lösung von Ruthenium(III)nitosylnitrat in Wasser getränkt, die vom jeweiligen Trägermaterial aufgenommen werden konnte. Die maximale vom jeweiligen Trägermaterial aufgenommene Menge war zuvor anhand einer authentischen Probe bestimmt worden. Die Konzentration der Lösung wurde jeweils so bemessen, dass die gewünschte Konzentration an Ruthenium im Trägermaterial resultierte.

[0044] Anschliessend wurde der so erhaltene Feststoff 13 h bei 120°C in einem Drehkugelofen getrocknet. Der Restwassergehalt lag unter 1 Gew.-%.

[0045] Der so erhaltene Feststoff wurde in einem Drehkugelofen 4 h bei 300°C im Wasserstoffstrom bei Normaldruck reduziert. Nach Abkühlen und Inertisieren mit Stickstoff wurde der Katalysator durch Überleiten von 5 Vol.-% Sauerstoff in Stickstoff über einen Zeitraum von 120 min passiviert.

### 2. Vorschrift B

Pulverförmiger, halogenfreier Katalysator, kalziniert

[0046] Die Herstellung erfolgte analog Vorschrift A, jedoch wurde der nach dem Trocknen erhaltene Feststoff vor der Hydrierung 4 h auf 400°C im Luftstrom erhitzt.

### 3. Vorschrift C

Pulverförmiger, halogenhaltiger Katalysator, nicht kalziniert

[0047] Die Herstellung erfolgte analog Vorschrift A, jedoch wurde anstelle von Ruthenium(III)nitosylnitrat Ruthenium(III)chlorid eingesetzt.

### 4. Vorschrift D

Strangförmiger, halogenfreier Katalysator, nicht kalziniert

[0048] Eine definierte Menge von zylindrischen Trägermaterial-Strängen (Durchmesser 4 mm, Länge 3 bis 10 mm) wurde mit der maximalen Menge einer Lösung von Ruthenium(III)nitosylnitrat in Wasser getränkt, die vom jeweiligen Trägermaterial aufgenommen werden konnte. Die maximale vom jeweiligen Trägermaterial aufgenommene Menge war zuvor anhand einer authentischen Probe bestimmt worden. Die Konzentration der Lösung wurde jeweils so bemessen, dass die gewünschte Konzentration an Ruthenium im Trägermaterial resultierte.

# DE 101 28 203 A 1

[0049] Anschliessend wurden die so erhaltenen, getränkten Stränge 13 h bei 120°C in einer Drehkugelofen getrocknet. Der Restwassergehalt betrug weniger als 1 Gew.-%.

[0050] Die so erhaltenen, gerockneten Stränge wurden in einem Drehkugelofen 4 h bei 300°C im Wasserstoffstrom bei Normaldruck reduziert. Nach Abkühlen und Inertisieren mit Stickstoff wurde der so erhaltene Katalysator durch Überleiten von 5 Vol.-% Sauerstoff in Stickstoff über einen Zeitraum von 120 min passiviert.

## 5. Vorschrift E

Strangförmiger, halogenhaltiger Katalysator, nicht kalziniert

[0051] Die Herstellung erfolgte analog Vorschrift D, jedoch wurde anstelle von Ruthenium(III)nitrosylnitrat Ruthenium(III)chlorid eingesetzt.

Tabelle 1

Katalysatoren

| Katalysator Nr. | Rutheniumgehalt<br>[Gew.-%] | Vorschrift | Träger   |
|-----------------|-----------------------------|------------|--|
| K1              | 1                           | A          | SiO <sub>2</sub> Pulver <sup>1)</sup>                  |
| K2 (V)          | 1                           | C          | SiO <sub>2</sub> Pulver <sup>1)</sup>                  |
| K3 (V)          | 1                           | B          | SiO <sub>2</sub> Pulver <sup>1)</sup>                  |
| K4              | 1                           | A          | SiO <sub>2</sub> Pulver <sup>2)</sup>                  |
| K5              | 1                           | A          | SiO <sub>2</sub> Pulver <sup>3)</sup>                  |
| K6              | 1                           | A          | SiO <sub>2</sub> Pulver <sup>4)</sup>                  |
| K7 (V)          | 1                           | A          | TiO <sub>2</sub> Pulver <sup>5)</sup>                  |
| K8 (V)          | 1                           | A          | ZrO <sub>2</sub> Pulver <sup>6)</sup>                  |
| K9 (V)          | 1                           | A          | γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Pulver <sup>7)</sup>  |
| K10 (V)         | 1                           | A          | Aktivkohle <sup>8)</sup>                               |
| K11 (V)         | 1                           | A          | H-ZSM 5  |
| K12 (V)         | 1                           | A          | Magnesiumoxid <sup>10)</sup>                           |
| K13 (V)         | 1                           | A          | Alumosilikat <sup>11)</sup>                            |
| K14 (V)         | 1                           | A          | θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Pulver <sup>12)</sup> |
| K15             | 1                           | D          | SiO <sub>2</sub> Stränge <sup>13)</sup>                |
| K16 (V)         | 1                           | E          | SiO <sub>2</sub> Stränge <sup>13)</sup>                |

## V Vergleichskatalysator

1) Kieselgel-Pulver mit einem SiO<sub>2</sub>-Gehalt > 99,95 Gew.-%,  
einer spezifischen BET-Oberfläche von 523 m<sup>2</sup>/g,  
einer Wasseraufnahme von 1,4 ml/g,  
einem Porenvolumen von 0,75 ml/g (ermittelt durch Stickstoffporometrie nach DIN 66134),  
einer definierten Porengröße von 60 Å

2) Kieselgel-Pulver mit einem SiO<sub>2</sub>-Gehalt > 99,95 Gew.-%,  
einer spezifischen BET-Oberfläche von 317 m<sup>2</sup>/g,  
einer Wasseraufnahme von 1,4 ml/g,  
einer Teilchengrösse < 63 µm;

3) Kieselgel-Pulver mit einem SiO<sub>2</sub>-Gehalt > 99,95 Gew.-%,  
einer spezifischen BET-Oberfläche von 270 m<sup>2</sup>/g,  
einer Wasseraufnahme von 1,5 ml/g,  
einer Teilchengrösse < 63 µm;

4) Kieselgel-Pulver mit einem SiO<sub>2</sub>-Gehalt > 99,5 Gew.-%,

5) Titandioxid-Pulver mit einem TiO<sub>2</sub>-Gehalt > 99,9 Gew.-%,

# DE 101 28 203 A 1

einer spezifischen BET-Oberfläche von 325 m<sup>2</sup>/g,  
einer Wasseraufnahme von 0,84 ml/g,  
einer Teilchengröße < 63 µm;  
6) Zirkondioxid-Pulver mit einem ZrO<sub>2</sub>-Gehalt > 99,5 Gew.-%,  
einer spezifischen BET-Oberfläche von 138 m<sup>2</sup>/g,  
einer Wasseraufnahme von 0,7 ml/g,  
einer Teilchengröße von < 63 µm;  
7) gamma-Aluminoxid-Pulver mit einem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt > 99,5 Gew.-%,  
einer spezifischen BET-Oberfläche von 226 m<sup>2</sup>/g,  
einer Wasseraufnahme von 1,1 ml/g,  
einem Porenvolumen von 0,54 ml/g,  
einer Teilchengröße < 63 µm;  
8) Aktivkohle Norit CA1 mit  
einer spezifischen BET-Oberfläche von 1306 m<sup>2</sup>/g,  
einer Wasseraufnahme von 1,7 ml/g;  
9) H-ZSM 5 Zeolith, Typ ZSM 5 der Fa. Vetikon.  
10) Magnesiumoxid mit einem MgO-Gehalt > 99 Gew.-%,  
einer spezifischen BET-Oberfläche von 81 m<sup>2</sup>/g,  
einer Wasseraufnahme von 3,2 ml/g,  
einer Teilchengröße < 63 µm;  
11) Alumosilikat, mit einem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>-Verhältnis von 30/70  
einer spezifischen BET-Oberfläche von 482 m<sup>2</sup>/g,  
einem Porenvolumen von 0,33 ml/g,  
Wasseraufnahme von 0,57 ml/g,  
einer Teilchengröße von < 63 µm;  
12) theta-Aluminoxid-Pulver mit einem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt > 99,95 Gew.-%,  
einer spezifischen BET-Oberfläche von 80 m<sup>2</sup>/g,  
einer Wasseraufnahme von 1,05 ml/g,  
einem Porenvolumen von 0,67 ml/g (DIN 66134),  
einer Teilchengröße < 100 µm;  
13) Kieselgel-Stränge (d 4 mm, l 1 bis 10 mm) aus Kieselgel mit einem SiO<sub>2</sub>-Gehalt > 99,5 Gew.-% (0,3 Gew.-% Na<sub>2</sub>O),  
einer spezifischen BET-Oberfläche von 169 m<sup>2</sup>/g,  
einer Wasseraufnahme von 0,95 ml/g,  
einem Porenvolumen von 0,7 ml/g (DIN 66134).  
35

## II Hydrierung von D-Glucose in Suspensionsfahrweise

### Beispiel 1

#### Vergleichsbeispiele V1 bis V3

40

#### Allgemeine Hydriervorschrift

[0052] In einem 2,5-l-Autoklaven mit Rührer, Vorrichtungen zur Probenentnahme und einer Druckhaltung für Wasserstoff wurden 1200 ml einer 30 Gew.-% Lösung von D(+) Glucose in Wasser zusammen mit 3 g des jeweiligen Katalysators vorgelegt. Der Katalysator wurde mit Stickstoff inertisiert. Anschließend presste man 50 bar Wasserstoff auf und erwärmt den Autoklaven auf 120°C. Während der Reaktion wurde mit 1000 U/min gerührt. Zur Ermittlung des Umsatzes wurden während der Reaktion alle 20 min ??? Proben entnommen und mittels HPLC der Gehalt an Sorbit und Mannit bestimmt. Die Umsetzung wurde spätestens nach 20 h abgebrochen. In Tabelle 2 ist die Zeitdauer angegeben, die zur Erreichung einer maximalen Ausbeute erforderlich ist. Außerdem ist die Selektivität hinsichtlich der Bildung von Sorbit sowie die Bildung von Mannit als Nebenprodukt angegeben.

45

50

Tabelle 2

| Bei-spiel | Kat. Nr. | Träger                           | t-max. [h] | Umsatz [%] | Selektivität [%] | Mannit [%] |
|-----------|----------|----------------------------------|------------|------------|------------------|------------|
| 1         | K1       | SiO <sub>2</sub>                 | 1,5        | 99,7       | 97,9             | 1,08       |
| V1        | K2(V)    | SiO <sub>2</sub>                 | 3          | 99,8       | 95,6             | 1,34       |
| V2        | K3(V)    | SiO <sub>2</sub>                 | 10         | 99,4       | 99,1             | n.b.       |
| V3        | K14(V)   | θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 20         | 98         | 98,7             | 0,51       |

55

60

65

# DE 101 28 203 A 1

## III Hydrierung von D-Glucose in Suspensionsfahrweise

### Beispiele 2 bis 5

#### Vergleichsbeispiele V4 bis V10

[0053] Analog der unter II angegebenen allgemeinen Hydriervorschrift wurden 180 ml einer 30 Gew.-% Lösung von D-Glucose in Wasser zusammen mit 0,9 g des jeweiligen Katalysators in einem 300-ml-Autoklaven bei 100 bar Wasserstoff und einer Temperatur von 90°C hydriert. Umsatz und Selektivität wurden wie unter II beschrieben mittels HPLC ermittelt. In Tabelle 3 ist die Zeitdauer angegeben, die zur Erreichung einer maximalen Ausbeute erforderlich ist. Außerdem ist die Selektivität hinsichtlich der Bildung von Sorbit angegeben.

Tabelle 3

| Bei-spiel | Kat. Nr. | Träger                           | t-max. [h] | Umsatz [%] | Selektivität [%] |
|-----------|----------|----------------------------------|------------|------------|------------------|
| V4        | K7(V)    | TiO <sub>2</sub>                 | 22         | 100        | 95,5             |
| V5        | K8(V)    | ZrO <sub>2</sub>                 | 44         | 68         | 92,9             |
| V6        | K9(V)    | γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 17         | 99,6       | 97,8             |
| V7        | K10(V)   | A-Kohle                          | 20         | 100        | >99,5            |
| V8        | K11(V)   | H-ZSM 5                          | 19         | 100        | 97,0             |
| V9        | K12(V)   | MgO                              | 18         | 92         | 40               |
| V10       | K13(V)   | Alumosilikat                     | 19         | 100        | 95,7             |
| 2         | K4       | SiO <sub>2</sub>                 | 2          | 100        | >99,5            |
| 3         | K5       | SiO <sub>2</sub>                 | 4          | 100        | >99,5            |
| 4         | K1       | SiO <sub>2</sub>                 | 6          | 100        | >99,5            |
| 5         | K6       | SiO <sub>2</sub>                 | 5          | 100        | >99,5            |

#### III Hydrierung von D-Glucose am Katalysatorfestbett

### Beispiel 6 und Vergleichsbeispiel V11

[0054] Als Reaktor diente ein beheizbares Reaktionsrohr aus Edelstahl das mit Katalysator gefüllt war. Die Reaktionsanordnung wies eine Zulaufpumpe für die Edukte, einer Kreislaufpumpe, Vorrichtungen für die Probenentnahme sowie einem Abscheider mit Standregelung und einer Abgasregelung.

[0055] In dieser Reaktionsanordnung wurden 240 ml einer 30gew.-%igen Lösung des jeweiligen Mono- bzw. Disaccharids bei einer Temperatur von 100°C und einem Wasserstoffdruck von 50 bar mit einer Geschwindigkeit von 50 ml/(g(Katalysator) · h) im Kreis gefahren und währenddessen mittels der unter II beschriebenen Analytik die Abnahme des Edukts, die Zunahme des Produktes und die Bildung von Nebenprodukten bestimmt. Bei erreichen eines Umsatzes von 99,4% wurde die Umsetzung abgebrochen. Die zur Erreichung der maximalen Ausbeute erforderliche Kontaktzeit ist in Tabelle 4 zusammen mit der Selektivität angegeben.

Kontaktzeit = Vol.(Lösung)/Vol.(Reaktionsrohr) · Reaktionszeit

Tabelle 4

| Bei-spiel | Kat. Nr. | Träger           | t-Kon-takt [h] | Umsatz [%] | Selektivität [%] | Mannit [%] |
|-----------|----------|------------------|----------------|------------|------------------|------------|
| 6         | K15      | SiO <sub>2</sub> | 1,2            | 99,5       | 97,4             | 0,7        |
| V11       | K16(V)   | SiO <sub>2</sub> | 1,2            | 99,5       | 96,8             | 2,1        |

#### Patentansprüche

65 1. Verfahren zur Herstellung von Sorbit durch katalytische Hydrierung einer wässrigen Lösung eines Monosaccharids, das bei der Hydrierung Sorbit bildet, an einem Ruthenium-Katalysator, dadurch gekennzeichnet, dass der Ruthenium-Katalysator erhältlich ist durch:

# DE 101 28 203 A 1

i) ein oder mehrfaches Behandeln eines Trägermaterials auf Basis von amorphem Siliziumdioxid mit einer halogenfreien wässrigen Lösung einer niedermolekularen Rutheniumverbindung und anschliessendes Trocknen des behandelten Trägermaterials bei einer Temperatur unterhalb 200°C,  
ii) Reduktion des in i) erhaltenen Feststoffs mit Wasserstoff bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 350°C,  
wobei man Schritt ii) unmittelbar im Anschluss an Schritt i) durchführt.

2. Verfahren Anspruch 1, worin der Träger auf Basis von amorphem Siliziumdioxid eine BET-Oberfläche im Bereich von 50 bis 700 m<sup>2</sup>/g aufweist.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin der Ruthenium-Katalysator Ruthenium in einer Menge von 0,2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Trägers, enthält.

4. Verfahren zur Herstellung von Sorbit durch katalytische Hydrierung einer wässrigen Lösung eines Monosaccharids, das bei der Hydrierung Sorbit bildet, an einem Ruthenium-Katalysator, dadurch gekennzeichnet, dass der Ruthenium-Katalysator weniger als 0,05 Gew.-% Halogen, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, enthält, und aus:  
einem Trägermaterial auf Basis von amorphem Siliziumdioxid und  
elementarem Ruthenium, das auf dem Träger in atomar-disperser Form und/oder in Form von Ruthenium-Partikeln vorliegt,  
besteht, wobei der Katalysator im Wesentlichen keine Ruthenium-Partikel und/oder Agglomerate mit Durchmesser oberhalb 10 nm aufweist.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man das Monosaccharid als wässrige Lösung einsetzt, die einen pH-Wert im Bereich von 4 bis 10 aufweist.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Monosaccharid Glucose ist.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die Hydrierung bei einem Wasserstoffpartialdruck im Bereich von 10 bis 500 bar durchführt.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die Hydrierung bei einer Temperatur im Bereich von 40 bis 250°C durchführt.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die Hydrierung an einem Katalysatortestbett durchführt.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die Hydrierung in flüssiger Phase, enthaltend den Katalysator in Form einer Suspension, durchführt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

**- Leerseite -**